

ANDRZEJ ŚLIWA\*  
ZBIGNIEW CZAPKA\*\*

## Wymagania materiałowe dla urządzenia do próżniowego odgazowania stali metodą RH

Wyroby magnezytowo-chromitowe znalazły powszechne zastosowanie w urządzeniu RH, gdyż charakteryzują się one wysoką odpornością korozyjną na tlenki żelaza oraz ciekłe stopy wapniowo-krzemianowe. Odznaczają się również znaczną wytrzymałością mechaniczną w temperaturach roboczych oraz korzystniejszą od innych materiałów odpornością na wahania temperatur. Dalszą poprawę parametrów fizykochemicznych tworzyw magnezytowo-chromitowych można osiągnąć poprzez poddanie ich dodatkowej operacji nasycania roztworami prekursorów tlenkowych lub spinelowych, dzięki której można poprawić wiele własności mających wpływ zarówno na odporność korozyjną, jak i na wytrzymałość mechaniczną w pewnym zakresie temperatur. W artykule przedstawiono między innymi wpływ nasycania na takie własności tworzywa, jak: rozkład wielkości porów, gazoprzepuszczalność oraz wytrzymałość na zginanie w zależności od temperatury.

### 1. Wprowadzenie

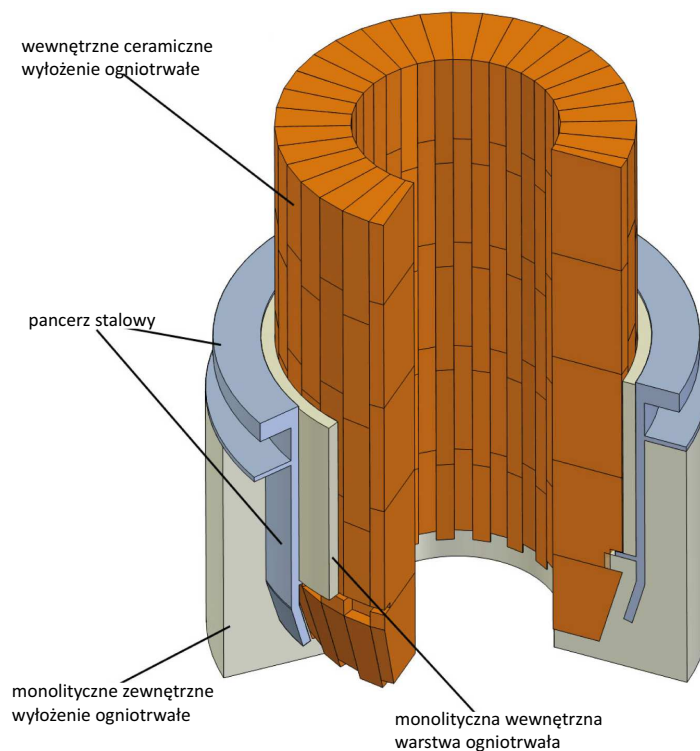
Konieczność stosowania materiałów ogniotrwałych charakteryzujących się coraz korzystniejszymi własnościami oraz wydłużoną trwałością w warunkach eksploatacji w dobie szybko wzrastających cen surowców staje się potrzebą chwili. Opiswany problem dotyczy w szczególności sposobu stosowania materiałów w urządzeniach ciągów technologicznych produkcji stali, w tym króćców do próżniowego odgazowania stali metodą RH. Wykorzystywanie materiałów o podwyższonych parametrach użytkowych jest zbieżne z tendencją do obniżania jednostkowego wskaźnika zużycia materiałów ogniotrwałych na tonę wytworzonej stali. Poprawa parametrów użytkowych i przedłużenie trwałości wyłożenia ogniotrwałego króćca RH może być osiągnięte na drodze poprawy odpowiednich własności stosowanego materiału oraz zmian konstrukcyjnych prowadzących do

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

\*\* Mgr inż., Zakłady Magnezytowe „Ropczyce” S.A. w Ropczycach.

złagodzenia niekorzystnych warunków pracy wyłożenia, na przykład poprzez zastosowanie odpowiedniego systemu chłodzenia. Na rycinie 1 przedstawiono schemat budowy króćca RH.



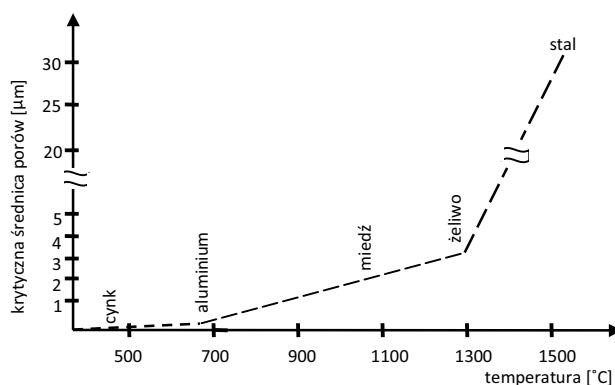
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Schemat budowy króćca RH w przekroju wzdłużnym

Jedną z metod poprawy własności użytkowych materiału jest zastosowanie operacji nasycania z wykorzystaniem roztworów soli chromu i magnezu, spełniających rolę prekursorów tlenkowych bądź spinelowych. W wyniku oddziaływania wysokiej temperatury prekursorzy przechodzą w formę tlenku lub spinelu, które mogą dalej reagować z fazami obecnymi już w materiale oraz z innymi fazami tlenkowymi infiltrującymi w głąb materiału, takimi jak np. żuźle. Zastosowanie operacji nasycania w odniesieniu do materiałów magnezytowo-chromitowych prowadzi do korzystnych zmian mikrostrukturalnych, których przejawem jest uzyskanie korzystniejszego rozkładu wielkości porów (w tym zmniejszenie średniej średnicy porów) oraz zmniejszenie gazoprzepuszczalności materiału. Wskutek tych korzystnych zmian dochodzi także do poprawy odporności korozyjnej materiału i jego odporności na wstrząsy cieplne.

Literatura potwierdza, że ograniczenie korozji można osiągnąć stosując materiały zupełnie pozbawione porów otwartych albo zawierające pory o tak małych średnicach, że wnikanie do nich żużli i stopów jest niemożliwe [1]. Przyjmując pewien układ modelowy dla każdego metalu, można określić krytyczny rozmiar porów, poniżej którego dany metal nie penetruje w głąb porów materiału ceramicznego. W przypadku stali krytycznym rozmiarem wielkości porów jest  $30\ \mu\text{m}$ . Ilustracją tej sytuacji jest zależność krytycznego rozmiaru porów od temperatury dla wybranych metali (ryc. 2), przedstawiona przez Granitzkiego [2]. Poglądowa zależność zobrazowana na rycinie 2 może być zweryfikowana poprzez elementarne obliczenia zakładające równowagę ciśnienia słupa metalu i wielkości napięcia powierzchniowego w kapilarze o promieniu  $r$ . Warto jednocześnie pamiętać, że szybkość wnikania stopionego medium w głąb materiału ceramicznego, będącego w istocie układem kapilarno-porowatym, zależy odwrotnie proporcjonalnie od jego lepkości i jest istotnym parametrem, który ma wpływ na przebieg procesu korozji. Przyjmując za jednostkę lepkości wody w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , względna lepkość metali w temperaturze topnienia kształtuje się następująco: Cu – 4,0; Al – 1,3; Pb – 2,6; Fe – 5,5 [2]. Podobne zależności mogą być przedstawione dla żużli metalurgicznych. Świadczy to o niezmiernie istotnym wpływie rozkładu wielkości porów na odporność korozyjną materiałów ceramicznych.

Celem prezentowanej pracy jest przedstawienie wymagań materiałowych dla urządzenia do próżniowego odgazowania stali metoda RH, sprecyzowanych w wyniku badań i prób nasycenia wybranego tworzywa MC.



Ryc. 2. Krytyczna (wskaźnikowa) średnica porów dla poszczególnych metali w zależności od temperatury [2].

## 2. Materiały i metody badań

W badaniach wykorzystano materiał magnezytowo-chromitowy o własnościach podanych w tabeli 1.

T a b e l a 1

## Własności tworzywa MC użytego do badań

Lp.	Składnik/parametr	Jednostka	Wartość
1	MgO	%	66,0
2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	16,8
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4,7
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	10,0
5	SiO <sub>2</sub>	%	0,8
6	CaO	%	1,0
7	porowatość otwarta	%	14,5
8	gęstość pozorna	g/cm <sup>3</sup>	3,24
9	wytrzymałość na ściskanie	MPa	80
10	ogniotrwałość pod obciążeniem	T <sub>0,5</sub>	> 1700

Ź r ó d ł o: Tab. 1–10 opracowanie własne.

Przeprowadzono impregnację próbek materiału MC, by określić wpływ procesu nasycania roztworami: prekursora tlenkowego (PT) i prekursora spinelowego (PS) na odpowiednie własności materiału. W zależności od wymagań metody badawczej próbki przygotowano w formie walców o średnicy równej wysokości  $\varnothing = h = 50$  mm lub belek o wymiarach 25 x 25 x 150 mm. Program badań obejmował następujące oznaczenia i metody badawcze:

- odporność na wstrząsy cieplne badano po rozgrzaniu próbek do temperatury 950°C w czasie 25 min, a następnie chłodzeniu w wodzie w ciągu 5 min;
- średnią wytrzymałość na zginanie (3 próbki) w zakresie temperatur 150–1450°C zgodnie z normą PN-EN 993-7:2001;
- gazoprzepuszczalność badano oznaczając zmianę różnicy ciśnień przy przepuszczaniu strumienia powietrza przez próbkę walcową o średnicy 50 mm;
- badania porozymetryczne obejmujące badania porowatości oraz rozkład wielkości porów wykonano za pomocą porozymetru rtęciowego Autopore IV9500 firmy Micromeritics. Probki do badań przygotowano w formie walców o średnicy 24 mm i wysokości 24 mm. Analizy wszystkich materiałów przeprowadzono zakładając jednakowy kąt zwilżania przez rtęć równy 130°C;
- badania odporności korozyjnej zrealizowano metodą tyglową w temperaturze 1500°C w ciągu 8 godzin, wykorzystując próbki o wymiarach 80 x 100 x 70 mm z nawierconym otworem o średnicy  $\varnothing 50$  i głębokości 25 mm. W charakterze czynnika korozyjnego zastosowano żużel stalowniczy w ilości 30 g o składzie chemicznym podanym w tabeli 2.

Tabela 2

Skład chemiczny żużla stalowniczego użytego do badań

Zawartość [%]										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12,60	14,29	24,72	0,27	37,47	5,61	0,12	< 0,01	3,59	0,55	0,80

### 3. Opis rezultatów badań

Wyniki badań odporności na wstrząsy cieplne badanych tworzyw zestawiono w tabeli 3. Równolegle prowadzono badania wytrzymałości na zginanie w zakresie temperatur 150–1450°C i gazoprzepuszczalności po wypaleniu w temperaturach 500, 1000 i 1500°C, a także dodatkowe szczegółowe analizy gazoprzepuszczalności dla próbek nasyconych roztworem prekursora PT w zakresie temperatur 150–1200°C. Wartości opisywanych parametrów zamieszczono odpowiednio w tabelach 4, 5 i 6. W dalszej części przedstawiono wyniki badań porozymetrycznych próbek, obejmujące wyznaczenie następujących parametrów mikrostruktury: objętość porów, ich powierzchnię, objętościową medianę średnicy, średnią średnicę porów według modelu walcowego, a ponadto porowatość otwartą, przepuszczalność, krętość oraz rozkład wielkości porów. Wyniki tych badań przedstawiono w tabelach 7, 8 i 9, natomiast wyniki rozkładu wielkości porów w zakresach poniżej 6 μm oraz 6–30 μm na rycinach 3, 4 i 5. Jednocześnie ze względu na nieznaczący wpływ zastosowania zabiegu impregnacji na zmiany ilości porów o średnicach od 30 do 90 μm, w dalszej części pracy nie analizowano zmian tego parametru. Rezultaty badań odporności korozyjnej pozwalających na ocenę trwałości badanych materiałów w kontakcie z ciekłym żużlem przedstawiono w tabeli 10 i na rycinie 6.

Tabela 3

Wyniki odporności na wstrząsy cieplne materiałów nienasyconych oraz nasyconych

Temperatura badania [°C]	Odporność na wstrząsy cieplne (liczba cykli)		
	MC nienasycony	MC nasycony PT	MC nasycony PS
950	6	12	11
	2	10	12
	7	10	15
Średnio	5,0	10,6	12,6

Tabela 4

Średnie wyniki wytrzymałości na zginanie próbek nienasyconych i nasyconych w zakresie temperatur 150–1450°C

Lp.	Temperatura [°C]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]		
		MC nienasycony	MC nasycony PT	MC nasycony PS
1	150	–	19,8	18,4
2	300	–	20,4	19,5

cd. tab. 4

Lp.	Temperatura [°C]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]		
		MC nienasycony	MC nasycany PT	MC nasycany PS
3	500	–	17,3	14,7
4	700	–	14,1	13,8
5	900	–	14,1	13,0
6	1 100	–	14,8	14,4
7	1 300	–	8,8	8,3
8	1 450	3,3	3,5	3,8

Tabela 5

Wyniki gazoprzepuszczalności próbek materiału MC przed nasycaniem oraz po nasycaniu roztworami (PT) i (PS) i wypaleniu w 500, 1000 i 1500°C/2 h

Lp.	Gazoprzepuszczalność (G) [nperm]	Próbki					
		przed nasycaniem PT*	po nasycaniu PT	$\Delta G$ [%]	przed nasycaniem PS*	po nasycaniu PS	$\Delta G$ [%]
1	wypalone 500°/2 h	3,32	0,10	97,5	3,28	0,36	89,7
		3,83	0,08		4,42	0,42	
		3,79	0,09		4,86	0,52	
		średnio 3,64	0,09		4,18	0,43	
2	wypalone 1000°/2 h	3,92	0,13	97,0	4,40	0,69	83,2
		3,43	0,12		4,53	0,75	
		4,68	0,11		3,38	0,64	
		średnio 4,01	0,12		4,10	0,69	
3	wypalone 1500°/2 h	4,30	3,79	11,5	4,41	4,70	-4,7
		3,59	3,28		4,87	5,04	
		4,65	4,04		3,56	3,72	
		średnio 4,18	3,70		4,28	4,48	

\* – próbki niewypalane.

Tabela 6

Średnie wyniki gazoprzepuszczalności próbek materiału MC przed nasycaniem oraz po nasycaniu prekursorami (PT) i po wygrzaniu w 150, 300, 600, 800, 1000 i 1200°C/2 h

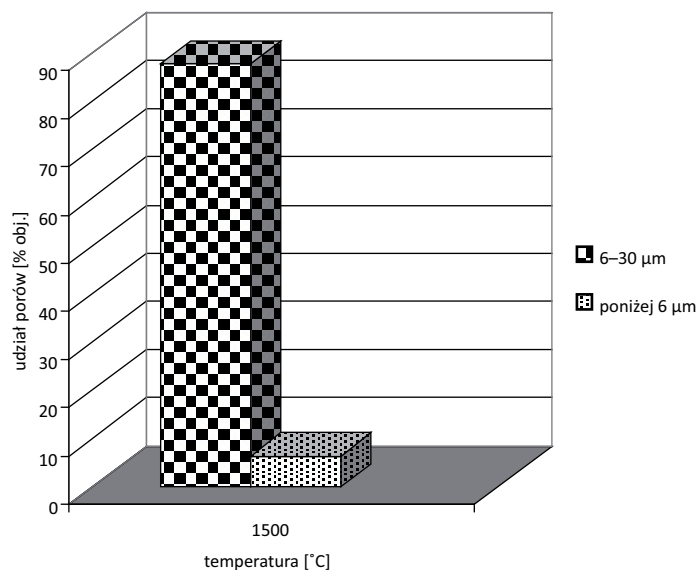
Lp.	Gazoprzepuszczalność (G) [nperm]	Próbki		Względna zmiana gazoprzepuszczalności [%]
		przed nasycaniem PT* [G <sub>0</sub> ]	po nasycaniu PT [G <sub>N</sub> ]	$\Delta G = [(G_0 - G_N)/G_0] \cdot 100\%$
1	wygrzane 150°/2 h	2,91	0,11	96,2
2	wygrzane 300°/2 h	2,66	0,12	95,5
3	wygrzane 600°/2 h	2,69	0,19	92,9
4	wypalone 800°/2 h	2,50	0,11	95,6
5	wypalone 1000°/2 h	2,62	0,43	83,6
6	wypalone 1200°/2 h	2,82	1,13	59,2

\* – próbki niewypalane.

Tabela 7

Wyniki analizy porozymetrycznej materiału MC nienasyconego

Lp.	Badany parametr	Jednostka	MCR 5 1500°C
1	objętość intruzji rtęci	ml/g	0,0485
2	powierzchnia właściwa	m <sup>2</sup> /g	0,053
3	mediana objętościowa średnicy porów	μm	15,80
4	średnia średnica według modelu walcowego	μm	3,62
5	gęstość pozorna	g/ml	3,19
6	gęstość rzeczywista	g/ml	3,78
7	porowatość	%	15,50
8	przepuszczalność	mdarcy	71,32
9	krętość porów	–	5,97
10	przybliżony rozkład wielkości porów		
	powyżej 90 μm	%	5,39
	30–90 μm	%	0,52
	11–30 μm	%	83,19
	6–11 μm	%	4,46
	1–6 μm	%	2,09
	poniżej 1 μm	%	4,35
	suma	%	100,00



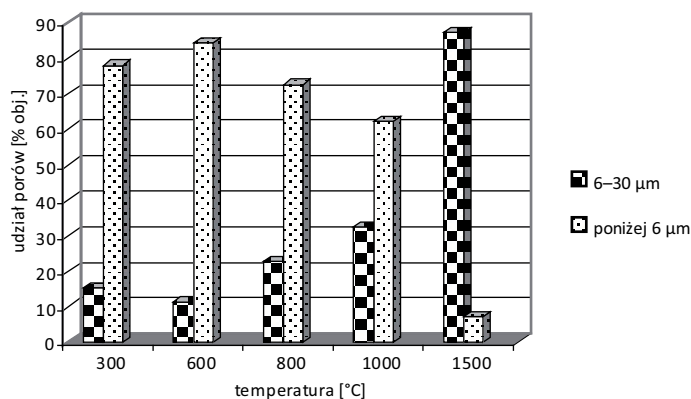
Źródło: Jak w ryc. 1.

Rys. 3. Udział porów o rozmiarach średnic 6–30 μm i poniżej 6 μm w materiale MC nienasyconym dodatkowo wypalonym w 1500°C

Tabela 8

Wyniki analizy porozymetrycznej próbek materiału MC po nasyceniu roztworem (PT) i wygraniu w zakresie temperatur 300–1500°C

Lp.	Badany parametr	Jednostka	MCR 5 (PT) (300°C)	MCR 5 (PT) (600°C)	MCR 5 (PT) (800°C)	MCR 5 (PT) (1000°C)	MCR 5 (PT) (1500°C)
1	objętość intruzji rtęci	ml/g	0,0246	0,0350	0,0393	0,0380	0,0486
2	powierzchnia właściwa	m <sup>2</sup> /g	0,355	1,006	0,428	0,075	0,054
3	mediana objętościowa średnicy porów	μm	0,58	1,23	1,79	3,80	12,35
4	średnia średnica według modelu walcowego	μm	0,27	0,13	0,36	2,02	3,59
5	gęstość pozorna	g/ml	3,32	3,31	3,26	3,27	3,19
6	gęstość rzeczywista	g/ml	3,62	3,74	3,74	3,74	3,78
7	porowatość	%	8,18	11,58	12,83	12,45	15,53
8	przepuszczalność	mdarcy	2,06	2,07	5,24	6,94	38,05
9	krętość porów	–	22,59	20,38	14,89	13,82	7,47
10	przybliżony rozkład wielkości porów						
	powyżej 90 μm	%	6,00	3,30	4,02	4,70	4,98
	30–90 μm	%	0,71	1,16	0,81	0,60	0,52
	11–30 μm	%	1,05	1,7	6,04	11,62	62,20
	6–11 μm	%	14,31	9,66	16,56	20,87	25,11
	1–6 μm	%	18,25	40,09	42,27	56,24	3,37
	poniżej 1 μm	%	59,68	44,09	30,3	5,97	3,82
	suma	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



Źródło: Jak w ryc. 1.

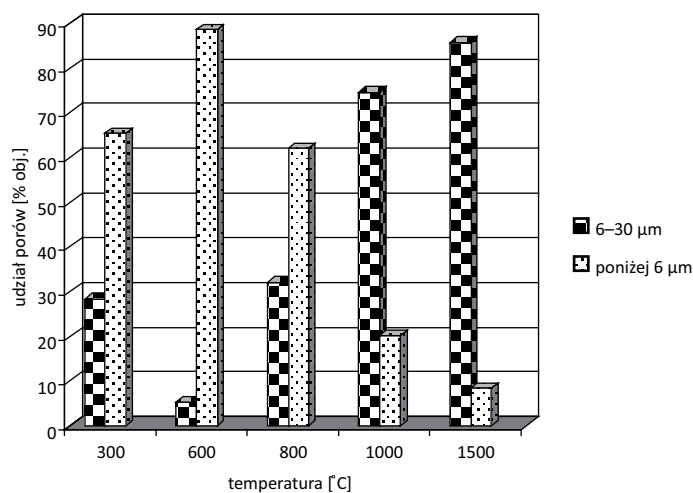
Ryc. 4. Udział porów o rozmiarach średnic 6–30 μm i poniżej 6 μm w materiale MC nasycanym roztworem prekursora PT po wypaleniu w zakresie temperatur 300–1500°C



Tabela 9

Wyniki analizy porozymetrycznej materiału MC po nasycaniu roztworem prekursora PS i po wygrzaniu w zakresie temperatur 300–1500°C

Lp.	Badany parametr	Jednostka	MCR 5 (PS) (300°C)	MCR 5 (PS) (600°C)	MCR 5 (PS) (800°C)	MCR 5 (PS) (1000°C)	MCR 5 (PS) (1500°C)
1	objętość intruzji rtęci	ml/g	0,0325	0,0360	0,0358	0,0397	0,0481
2	powierzchnia właściwa	m <sup>2</sup> /g	0,201	0,757	0,223	0,071	0,049
3	mediana objętościowa średnicy porów	μm	4,19	1,73	3,78	8,71	13,84
4	średnia średnica według modelu walcowego	μm	0,64	0,19	0,64	2,24	3,91
5	gęstość pozorna	g/ml	3,28	3,30	3,28	3,26	3,19
6	gęstość rzeczywista	g/ml	3,67	3,75	3,71	3,74	3,77
7	porowatość	%	10,67	11,91	11,74	12,96	15,37
8	przepuszczalność	mdarcy	3,93	0,94	4,66	12,71	47,02
9	krętość porów	–	18,00	38,32	16,86	10,64	7,04
10	przybliżony rozkład wielkości porów						
	powyżej 90 μm	%	5,45	5,70	5,05	4,36	5,4750
	30–90 μm	%	0,78	0,41	0,90	0,81	0,4897
	11–30 μm	%	0,31	0,13	1,04	16,67	71,2963
	6–11 μm	%	28,04	5,17	31,06	57,95	14,4380
	1–6 μm	%	48,31	50,2	42,84	14,22	4,8715
	poniżej 1 μm	%	17,11	38,39	19,11	5,99	3,4295
	suma	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000



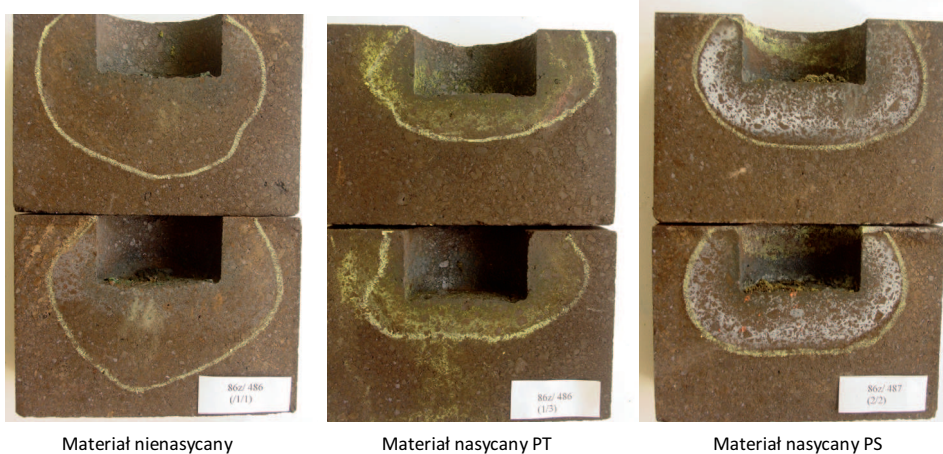
Źródło: Jak w ryc. 1.

Rys. 5. Udział porów o rozmiarach średnic 6–30 μm i poniżej 6 μm w materiale MC nasycanym roztworem prekursora PS po wypaleniu w zakresie temperatur 300–1500°C

T a b e l a 10

*Odporność korozyjna tworzyw nienasyconych oraz nasyconych na działanie żużla stalowniczego*

Lp.	Rodzaj materiału	Pole powierzchni obszaru próbki infiltrowanego żużlem S [%]	Zmniejszenie pola powierzchni infiltracji próbki żużlem [%] $\Delta S = [(S_0 - S_N) / S_0] \cdot 100\%$
1	MCR 5	47,5	-
		42,4	
		36,6	
	średnio	42,2	
2	MCR 5	26,4	28,19
	nasycony PT	30,6	
		33,9	
	średnio	30,3	
3	MCR 5	31,0	13,27
	nasycony PS	42,4	
		36,6	
	średnio	36,6	



Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 6. Próbkę materiału MCR 5 po badaniu odporności korozyjnej wraz z zaznaczonymi obszarami penetracji czynnika korozyjnego

#### 4. Omówienie wyników

Analiza porównawcza wybranych własności tworzywa MC nasyconego roztworami prekursorów (PT) i (PS) prowadzi do wniosku, że zastosowanie procesu nasykania w odniesieniu do materiału bazowego wpływa na poprawę: odporności na wstrząsy cieplne, gazoprzepuszczalności, parametrów mikrostrukturalnych, w tym rozkładu wielkości porów oraz odporności korozyjnej. W przypadku pierwszej z opisywanych własności, tj. odporności na wstrząsy cieplne, uzyska-

no znaczne (ponaddwukrotne) zwiększenie jej wartości dla materiału nasycanego prekursorem PT i PS odpowiednio o: 112 i 152% (tab. 3). Równolegle realizowane badania gazoprzepuszczalności wykazały, że impregnacja roztworami prekursorów prowadzi do efektywnego zmniejszenia wartości tego parametru, który nawet po wypaleniu materiału w temperaturze 1000°C osiąga wartości o ponad 80% mniejsze w stosunku do tych, które stwierdzano początkowo. W przypadku próbek wypalonych w temperaturze 1500°C uzyskano wyraźną zróżnicowaną efektywność zmniejszenia gazoprzepuszczalności, wynikającą z zastosowania różnych prekursorów. Uzyskanie w tym przypadku zwiększonych wartości gazoprzepuszczalności dla próbek nasycanych roztworem prekursora (PS) może świadczyć o przereagowaniu powstałego spinelu ze składnikami materiału wyjściowego (tab. 5). Szczegółowe badania gazoprzepuszczalności zrealizowane dla materiału nasycanego prekursorem (PT) wypalanego w zakresie temperatur 150–1200°C wykazały, że do temperatury 800°C możliwe jest uzyskanie redukcji tego parametru o ponad 90%, a po wypaleniu materiału w temperaturze 1200°C wartość tej redukcji zmniejsza się tylko do ok. 60% (tab. 6). Uzyskane wartości redukcji gazoprzepuszczalności materiałów znajdują również potwierdzenie w zmianach mikrostruktury stwierdzonych w badaniach porozymetrycznych, gdzie także występuje podobna zależność w zakresie zmian przepuszczalności materiałów nasycanych prekursorem (PT) i (PS) w zależności od temperatury wypalania. Dodatkowo dla materiałów poddanych impregnacji, w miarę wzrostu temperatury wygrzewania, obserwuje się zmiany wartości powierzchni właściwej porów oraz objętościowej mediany średnicy porów, przy czym są one ściśle powiązane z etapami przekształcania się prekursorów w ostateczne produkty rozkładu termicznego oraz z ich reakcjami ze składnikami materiału wyjściowego. Dobrym tego przykładem są w tym przypadku wartości mierzonych parametrów, uzyskane po wygrzewaniu próbek w 600°C, gdzie obserwuje się znaczące, bo ok. 3–4-krotne wzrosty wartości powierzchni właściwej oraz spadki wartości średniej średnicy porów w porównaniu do tych uzyskanych dla próbek wygrzanych w 300°C (tab. 8 i 9). Rozkład wielkości porów w zakresach średnic poniżej 6 μm i 6–30 μm przedstawiony na rycinach 3, 4 i 5 wskazuje na fundamentalne różnice mikrostrukturalne pomiędzy materiałami nasycanymi prekursorami PT i PS a materiałem nienasycanym. Wartości tych różnic zależą zdecydowanie od temperatury i są najmniejsze dla próbek wypalonych w temperaturze 1500°C. Jednocześnie zwraca uwagę fakt, że zmiany mikrostrukturalne związane z nasycaniem prekursorami są bardziej trwałe w przypadku materiału nasycanego prekursorem PT, o czym świadczy znacząco niższy spadek udziału porów o średnicach mniejszych niż 6 μm w przedziale temperatury 300–1000°C. Podsumowując, nasycanie materiału z wykorzystaniem roztworu prekursora PT prowadzi do bardziej efektywnej modyfikacji mikrostruktury materiału, która jest również znacząco bardziej odporna w teście statycznym na działanie czynników korozyjnych, takich jak na przykład żuźle, czego ilustracją mogą być uzyskane wyniki badań odporności korozyjnej. W wyniku tych badań stwier-

dzono w przypadku zastosowania prekursora PT ok. 28% zmniejszenie pola powierzchni infiltracji próbki materiału MC, przy jednocześnie ok. 13% spadku opisywanego parametru dla tego materiału nasycanego roztworem prekursora PS (tab. 10 i ryc. 6).

W celu poznania wpływu nasycania materiału MC roztworami prekursorów na własności wytrzymałościowe materiału przeprowadzono również cykl badań porównawczych wytrzymałości na zginanie w funkcji temperatury. Badania wykonano w zakresie 150–1450°C. Uzyskane wyniki wskazują na nieco wyższe wartości wytrzymałości na zginanie dla materiału impregnowanego roztworem prekursora (PT) w zakresie temperatur 150–1300°C, natomiast w temperaturze 1450°C stwierdzono znaczący spadek wartości tego parametru, niezależnie od zastosowanego roztworu prekursora, przy czym materiał nasycany roztworem prekursora (PS) charakteryzował się wyższą o ok. 0,35 MPa wartością wytrzymałości na zginanie. Reasumując, materiał nasycany roztworem prekursora (PT) charakteryzował się korzystniejszymi wartościami wytrzymałości na zginanie w szerokim przedziale temperatury 150–1300°C. Inne badane parametry wskazują również, iż w celu osiągnięcia znaczącej poprawy parametrów użytkowych materiału MC, montowanego w króćcach RH, do nasycania należy używać roztworu prekursora (PT).

## **5. Wymagania materiałowe dla króćców urządzenia do próżniowego odgazowania stali metodą RH**

Realizacja przedstawionego zakresu badań w połączeniu z analizą wyników pozwala na określenie wymagań w zakresie własności, jakimi powinny charakteryzować się materiały zabudowywane w wewnętrznej warstwie roboczej w króćcach RH:

- odporność na wstrząsy cieplne (950°C/25 min, 5 min chłodzenie – woda) min. 10 cykli,
- gazoprzepuszczalność po wypaleniu w 1000°C poniżej 0,5 nperm,
- mediana średnicy porów po wypaleniu w 1000°C poniżej 4µm,
- udział porów o średnicach poniżej 6 µm po wypaleniu w 1000°C min. 60%.

## **6. Inne czynniki mogące wywierać wpływ na czas eksploatacji króćców urządzenia do próżniowego odgazowania stali metodą RH**

Obecnie uzyskiwane trwałości króćców RH w różnych instalacjach kształtują się na poziomie 50–200 cykli odgazowania stali, przy czym zróżnicowanie ich liczby wynika głównie z zastosowanych parametrów procesowych, takich jak: temperatura i ilość odgazowanej stali w czasie oraz rodzaj stali.

Przedłużenie bezawaryjnej eksploatacji króćców urządzenia RH, oprócz właściwie dobranych materiałów, zależy również od:

- dokładności wykonania wszystkich elementów obmurza ogniotrwałego, gwarantujących ściśle przyleganie do siebie poszczególnych kształtek i pierścieni;
- staranności wykonania wszystkich połączeń spawanych pancerza stalowego i rurek doprowadzających argon, gwarantujących pełną szczelność podczas pracy;
- odpowiedniego rozmieszczenia i dobrania grubości warstw dylatacyjnych, uwzględniających różnice w rozszerzalności cieplnej poszczególnych materiałów;
- zastosowania układu chłodzenia, umożliwiającego zmianę rozkładu temperatur w wyłożeniu ogniotrwałym króćca (obniżenie temperatury od strony niepracującej o 20–30%).

Według oceny i doświadczenia autorów zastosowanie materiału nasycanego prekursorem PT do wyłożenia króćca w połączeniu z zastosowaniem efektywnego systemu chłodzenia, przy jednoczesnym spełnieniu powyżej opisanych wymagań konstrukcyjnych, może skutkować 15–20% zwiększeniem liczby cykli odgazowania, realizowanych z wykorzystaniem pojedynczego króćca RH.

## 7. Wnioski

Przeprowadzone badania oraz analiza wyników pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zastosowanie procesu impregnacji roztworami prekursorów (PT) i (PS) wpływa na poprawę własności materiału MC, takich jak odporność na wstrząsy cieplne, gazoprzepuszczalność, rozkład wielkości porów oraz odporność korozyjną.
2. Nasycanie materiału MC z wykorzystaniem roztworu prekursora (PT) jest korzystniejsze ze względu na bardziej odporne na wzrost temperatury korzystne zmiany mikrostruktury oraz wyższą odporność korozyjną materiału.
3. Materiały zabudowywane w wewnętrznej warstwie roboczej w króćcach RH można uznać za materiały o zwiększonej trwałości, gdy będą spełniać następujące wymagania:
  - odporność na wstrząsy cieplne (950°C/25 min, 5 min chłodzenie – woda) min. 10 cykli,
  - gazoprzepuszczalność po wypaleniu w 1000°C poniżej 0,5 nperm,
  - mediana średnicy porów po wypaleniu w 1000°C poniżej 4 μm,
  - udział porów o średnicach poniżej 6 μm po wypaleniu w 1000°C min. 60%.

4. Zastosowanie materiału MC nasycanego prekursorem PT do wyłożenia warstwy wewnętrznej króćca RH w połączeniu z zastosowaniem efektywnego systemu chłodzenia może skutkować 15–20% zwiększeniem liczby cykli odgazowania, realizowanych z wykorzystaniem pojedynczego króćca w urządzeniu RH.

5. Zaprezentowane materiały oraz warunki ich stosowania są obecnie przedmiotem badań przemysłowych, których wyniki zweryfikują celowość ich zastosowania w praktyce\*.

## Literatura

[1] P a w ł o w s k i S., S e r k o w s k i S., *Materiały ogniotrwałe: własności i zastosowanie w urządzeniach przemysłowych*, t. 1, Klub Producentów Materiałów Ogniotrwałych, SITPH, Oddział Materiały Ogniotrwałe, Gliwice 1996.

[2] R o u t s c h k a G., *Refractory materials*, Vulkan-Verlag, Essen 1997.

ANDRZEJ ŚLIWA  
ZBIGNIEW CZAPKA

### MATERIAL REQUIREMENTS TO BE FULFILLED BY A STEEL VACUUM DEGASSING UNIT BY RH METHOD

Magnesia-chromite products have been widely applied in RH units as they are characterised by high corrosive resistance to iron oxides and liquid calcium-silicate melts. They also display high mechanical strength in working temperatures and good resistance to temperature shocks in comparison to other materials. Further improvement of physical and chemical parameters of magnesia-chromite products may be achieved by subjecting them to an additional saturation procedure with properly selected impregnants, which allows enhancing a number of properties that influence both corrosive resistance and mechanical strength within a certain range of temperatures. The article among others presents the effect of impregnation by solutions of oxide and spinel precursors on material properties such as: pore size distribution, gas permeability and bending strength versus temperature. The service life of an RH unit may be also enhanced by applying adequate constructional solutions as improvement of cooling system.

---

\* Badania zrealizowano w ramach projektu „Wdrożenie innowacyjnej technologii produkcji króćców urządzenia RH”, którego wykonawcą są Zakłady Magnezytowe „Ropczyce” S.A. w Ropczycach. Projekt jest realizowany w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, wspieranego przez Polską Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości, w ramach Działania 4.4 – Nowe inwestycje o wysokim potencjale innowacyjnym.